

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-204610

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

---

(51)Int.Cl. C23C 8/28  
C23C 8/26

---

(21)Application number : 09-025883

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 24.01.1997

(72)Inventor : CHIBA YOSHITAKA

---

(54) MEMBER FOR WARM OR HOT USE, ITS PRODUCTION AND DIE FOR WARM OR HOT USE USING THE MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent seizure in a die, to form dense coating layer having a lubricating effect and a thermal insulating effect and to improve the service life of the die by forming a nitrogen-contg. mixture layer essentially consisting of iron sulfide and iron oxide on the surface layer of a member by nitrosulphurizing and regulating the weight concn. ratio of sulfur/oxygen in the layer to a specified range.

SOLUTION: A die is heated at 460 to 600° C in a reaction furnace and is subjected to gas nitrosulphurizing to form a nitrogen-contg. mixture layer in which the weight concn. ratio of sulfur to oxygen is regulated to  $0.5 < S/O < 1.0$ , thickness is regulated to 0.1 to 20  $\mu\text{m}$  and hardness is regulated to  $\geq 900\text{Hv}$ . At the time of the nitrosulphurizing, a gas generator is fed with a soln. of achromatic ammonium sulfide and yellow ammonium sulfide at a ratio of (6:1) to (1:1), and the concn. of hydrogen sulfide is regulated to 100 to 600ppm, and the concn. of the gaseous ammonia is regulated to 0.1 to 1.0% in the generated gas and a carrying gas composed of nitrogen or argon. Furthermore, this gaseous mixture and the gaseous nitrogen and ammonia from an another vessel are fed to a reaction vessel, the concn. of the gaseous ammonia in the vessel is regulated to 10 to 70%, and treatment for the surface of the die is executed.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204610

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 8/28  
8/26

識別記号

F I

C 2 3 C 8/28  
8/26

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25883

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月24日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 千葉 芳孝

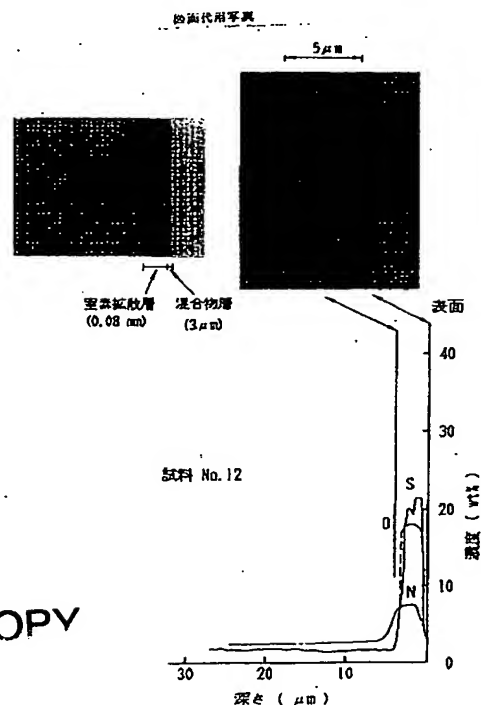
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金  
属株式会社冶金研究所内

(54) 【発明の名称】 温熱間用部材およびその製造方法ならびにこれを用いた温熱間用金型

(57) 【要約】

【課題】 温間ないし熱間で使用される摺動部を有する機械部品などの温熱間用部材、およびその製造方法、ならびにこれを用いた温熱間用金型を提供する。

【解決手段】 部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比 ( $S/O$ ) が  $0.5 < S/O < 1.0$  の式を満足する領域を有する温熱間用部材であり、部材本体側には少なくとも窒化層が形成される。上記部材は温熱間用金型に好適である。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比 ( $S/O$ ) が  $0.5 < S/O < 10$  の式を満足する領域を有することを特徴とする温熱間用部材。

【請求項 2】 部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比 ( $S/O$ ) が  $0.5 < S/O < 10$  の式を満足する領域を有し、かつ前記混合物層の部材本体側に少なくとも窒化層が形成され、前記窒化層は白層と窒素拡散層からなることを特徴とする温熱間用部材。

【請求項 3】 部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比 ( $S/O$ ) が  $0.5 < S/O < 10$  の式を満足する領域を有し、かつ前記混合物層の部材本体側に少なくとも窒化層が形成され、前記窒化層は窒素拡散層からなることを特徴とする温熱間用部材。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の混合物層中の  $S$  の濃度が重量%で  $5 \sim 30$  である温熱間用部材。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の混合物層の厚さが  $0.1 \sim 20 \mu m$  の緻密な層である温熱間用部材。

【請求項 6】 請求項 2 または 3 に記載の窒化層の最高硬さが  $900 \text{HV}$  以上である温熱間用部材。

【請求項 7】 ガス発生容器内に無色硫化アンモニウム溶液と黄色硫化アンモニウム溶液を  $6:1$  ないし  $1:1$  の割合で供給し、発生する液面上ガスと窒素ガスまたはアルゴンガスからなる搬送用ガスとの混合ガス中の硫化水素ガス濃度を  $100 \sim 600 \text{ppm}$ 、アンモニアガス濃度を  $0.1 \sim 1.0\%$  に調整して、温熱間用部材を配置して  $460 \sim 600^\circ\text{C}$  に加熱された反応炉に導入するとともに、別容器から供給する窒素ガスとアンモニアガスにより前記反応炉内のアンモニア濃度を  $10 \sim 70\%$  に調整して、ガス浸硫窒化処理することを特徴とする温熱間用部材の製造方法。

【請求項 8】 反応炉の加熱温度が  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  であり、前記反応炉内のアンモニア濃度が  $20 \sim 70\%$  である請求項 7 に記載の温熱間用部材の製造方法。

【請求項 9】 反応炉の加熱温度が  $460 \sim 550^\circ\text{C}$  であり、前記反応炉内のアンモニア濃度が  $10 \sim 40\%$  である請求項 7 に記載の温熱間用部材の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の温熱間用部材で構成したことを特徴とする温熱間用金型。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、温間ないし熱間で使用される温熱間用部材、およびその製造方法、ならび

にこれを用いた温熱間用金型に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、例えば温熱間鍛造用金型（以下、金型と記す）には、主に JIS に規定される SKD61、SKT4 に代表される熱間工具鋼が用いられており、特に耐久性を要求される用途には、これらよりも高温強度の高い SKD7、SKD8、高速度鋼あるいはこれらの改良鋼が用いられている。近年、被加工製品の高精度化や加工能率の向上の要求に呼応して、金型の靱性を保持するとともに、金型表面に耐摩耗性、耐焼付性を付与する目的から、一般に表面処理が施されるようになってきた。このような金型に対して実施される表面処理方法としては、イオン法、塩浴法、ガス法等による単一窒化処理が主流である。

【0003】 例えば、特開平 7-138733 号には、金型の耐ヒートクラック性および塑性流動を軽減するために、イオン窒化処理後に  $950^\circ\text{C}$  まで昇温させて高周波加熱により最表面の脆弱な、白層と呼ばれている高濃度窒素化合物の低減と、窒素拡散層を  $3.0 \text{mm}$  まで深くする方法が提案されている。また、特開昭 57-54551 号には金型芯部の靱性を保持しながら、同時に焼付き防止を目的として、低温 ( $350 \sim 450^\circ\text{C}$ ) でイオン窒化する熱間加工用金型を提案しているが、これらの効果は従来手法の窒化処理材と比較して金型寿命は  $2 \sim 3$  割程度の金型寿命の向上であり、飛躍的な金型寿命改善の手法とは必ずしも言えない面があった。

【0004】 近年のニアネットシェイプ化は、製品の形状が複雑で、加工時に被加工材の肉流れが大きくなり、金型作業面との摩擦が過大となり、摩擦熱による金型表面部の軟化がより進行し、金型自身の変態点 ( $700 \sim 900^\circ\text{C}$ ) を越えてしまうほど高温になる場合がある。その結果、金型自身が本来持つべき特性を失わせ、高温特性が著しく低下し、金型の損耗現象が加速されて短寿命となる。また現在、表面処理の主流として実施されているイオン窒化など、単一の窒化処理を施した金型では、形成させた窒化物の一部が過熱のため分解してしまい、その効果が十分に発揮できなくなるという問題があった。

【0005】 単一窒化処理以外の手法としては、特開平 4-228557 号には、建設機械の油圧ポンプおよびモータなどに使用されるピストン、シリンダ等の潤滑油保有性向上を目的として、油中で使用される冷間摺動部材に対してガス浸硫窒化方法および装置が提案されている。また、特開昭 60-39155 号の提案では、硫化アンモニウムの分解ガスとアンモニアガスを導入し、鉄系製品の表面に主に硫化第 2 鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) からなる第一層を形成させ、第二層として  $\text{Fe}_3\text{N}$  の窒化鉄を形成させた構造としている。

【0006】 さらに片桐等（日本金属学会第 51 巻、第 10 号 (1987)、P. 930~934）は、無色硫

化アンモニウム溶液を用い、硫化水素濃度150ppm、アンモニア濃度75%、処理温度580℃、処理時間1～6時間の条件で鉄鋼材料に浸硫窒化処理を施すことにより、最表面に多孔質の硫化第1鉄( $\text{FeS}$ )層が形成され、これに酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が共存した表面層を得たことが報告されている。その他、特公平7-42566号では、軟鋼、鋳鉄からなるボルト、ナットなど地下埋設下での防食、または地上部の防錆や美観向上を目的として四酸化三鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を母材に形成させる酸化鉄形成方法などが提案されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般に、高温の被加工材を塑性加工する際の金型の損耗は、下記に示す経過により進行する。金型表面部は、次のような被加工材との接触により熱的衝撃を受ける。すなわち、高温の被加工材の表面は、金型作業面上に強く押し付けられ、型彫面に沿って流動し、摩擦熱の発生と塑性変形による発熱を伴いながら塑性加工を受ける。この作業中に金型表面部は、急激に昇温して膨張する。作業が終了すると被加工材は、素早く金型から離型される。金型表面部は、被加工材が離型するのと同時に冷却し始め、収縮が起る。

【0008】上記のような被加工材の塑性加工が繰り返される結果、金型表面部には膨張と収縮による熱疲労を受けるだけでなく、熱影響により軟化した金型表面部は、加工応力や膨張・収縮に伴って発生する応力に対する抵抗力が低下しており、金型表層部でヒートクラックや塑性流動が生じ易くなり、摩耗などの損耗が進行する。この際、特に金型表面と被加工材が直接接触すると焼付現象が発生し易くなる。焼付が発生すると被加工材から金型表面部への熱伝達が容易となり、金型の損耗がより急速に進行する。

【0009】このため、通常の作業では、1サイクル毎に金型表面に潤滑剤あるいは離型剤が塗布され、これらが金型表面と被加工材との間に、フィルム状に介在し、金型作業面と被加工材が直接接触しない利点がある。反面、昇温した金型表面部は、上記の冷剤が塗布されるため冷却速度が大きくなり、単位時間内の収縮量が大きくなる弊害を伴う。前述したように通常の熱間鍛造用金型には、単一窒化処理されたものが使用されている他、従来から室温付近の比較的低温側で使用される摺動部を有する機械部品等に浸硫窒化処理が施されている。特開平4-228557号に開示された内容は、潤滑油保有性の高い $\text{FeS}_2$ を200～350℃で二次加熱処理を行なって、鉄鋼部材の最表面に硫化第2鉄( $\text{FeS}_2$ )を形成させて潤滑効果を高めたものである。ところが、例えばこのような処理を施した金型を本発明が対象とする600℃以上に加熱された被加工材を高圧のもとで成形すると、硫化第2鉄の結合力が弱いために容易に剥離や脱落が起り、温熱間用金型としては使用に耐えないものである。

【0010】また、特開昭60-39155号に提案された各層は多孔質であるため、金型に適用した場合には、600℃以上の被加工材を高圧のもとで成形すると、ヒートクラックの起点または伝播通路となり易く使用に適さない。さらに片桐等によって提案された方法は、供給原料として無色硫化アンモニウム溶液を用いているため、得られた表層部の硫黄と酸素の重量濃度比( $\text{S/O}$ )が0.5未満となり、金型表面と被加工材との摩擦係数を十分下げることができず、また上述したように多孔質層に起因するヒートクラックの起点または伝播の通路となり易く、高温の被加工材を高圧下で塑性加工する金型の用途には必ずしも適したものとは言えない。これら従来の浸硫窒化法によって鉄鋼材料の表面に形成される層は、本発明が対象の一つとする金型のように高温に加熱された被加工材を塑性加工する場合には、多孔質層に起因するヒートクラックの起点や伝播の通路となり易く、十分機能できなかったのである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は、例えば金型として使用する場合、高温に加熱された被加工材の熱や塑性変形による発熱等の熱をどうすれば直接金型表面に伝達されずに遮断でき、金型の寿命を大幅に向上することができるかについて検討した。その結果、金型自身の表面を改質して、金型表面と被加工材との間に焼付が起こりにくく、かつ潤滑効果と断熱効果とを兼備できる緻密な表面処理皮膜を形成することができれば、摩擦熱の発生を抑制し、さらに熱伝達による金型表面部の軟化防止となり、ひいては金型の寿命向上が可能となることがわかった。発明者が部材の表層部に形成される各種皮膜について、実験を重ねた結果、硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を形成させ、特に前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比( $\text{S/O}$ )を高目の特定範囲内に限定すると、非常に効果が高くなることを見出した。

【0012】すなわち、本発明の第1発明は、部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比( $\text{S/O}$ )が $0.5 < \text{S/O} < 10$ の式を満足する領域を有することを特徴とする温熱間用部材である。また、第2発明は、部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比( $\text{S/O}$ )が $0.5 < \text{S/O} < 10$ の式を満足する領域を有し、かつ前記混合物層の部材本体側に少なくとも窒化層が形成され、前記窒化層は白層と窒素拡散層からなることを特徴とする温熱間用部材である。

【0013】第3発明は、部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、前記混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比( $\text{S/O}$ )が $0.5 < \text{S/O} < 10$ の式を満足する領域を有し、かつ前記混合物層の部材本体側に少なくとも窒化層が形成され、前記窒

化層は窒素拡散層からなることを特徴とする温熱間用部材である。上記混合物層中のSの濃度は、重量%で5~30とするのが好ましい。また、上記混合物層の厚さは0.1~20 $\mu$ mの緻密な層であることが望ましく、さらに上記窒化層の最高硬さは900HV以上とするのがよい。

【0014】上記温熱間用部材を製造する第4発明は、ガス発生容器内に無色硫化アンモニウム溶液と黄色硫化アンモニウム溶液を6:1ないし1:1の割合で供給し、発生する液面上ガスと窒素ガスまたはアルゴンガスからなる搬送用ガスとの混合ガス中の硫化水素ガス濃度を100~600ppm、アンモニアガス濃度を0.1~1.0%に調整して、温熱間用部材を配置して460~600℃に加熱された反応炉に導入するとともに、別容器から供給する窒素ガスとアンモニアガスにより前記反応炉内のアンモニア濃度を10~70%に調整して、ガス浸硫窒化処理をすればよい。

【0015】なお、少なくとも部材本体側に形成させる窒化層に、白層と窒素拡散層とを含有させるには、第4発明の反応炉の加熱温度を高め500~600℃とし、かつ前記反応炉内のアンモニア濃度を高め20~70%にするのがよい。さらに、少なくとも部材本体側に形成させる窒化層に窒素拡散層のみ含有させるには、第4発明の反応炉の加熱温度を低め460~550℃とし、かつ前記反応炉内のアンモニア濃度を低め10~40%にするのがよい。また、上記第1ないし第3発明で構成される温熱間用部材は温熱間用金型として好ましい。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の温熱間用部材の特徴の一つは、部材の表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む混合物層を有し、該混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比(S/O)を0.5<S/O<1.0に限定した点にある。前記混合物層中の硫黄と酸素の濃度比(S/O)が0.5以下では、機械部品などの摺動部や金型作業面と被加工材との摩擦係数を十分低減することができず、逆に1.0以上の場合には、部材や金型本体または前記混合物層の部材や金型本体側に形成される窒化層との密着性が不十分となり、剥離や脱落が容易となり、長期使用に耐えられなくなるため1.0未満とする。

【0017】また他の特徴は、上記混合物層が形成された部材や金型本体側には、少なくとも窒化層が形成され、前記窒化層が白層と窒素拡散層からなるか、または窒素拡散層からなる点にある。前記窒化層は、比較的高温で摺動する相手材を有する部材や被加工材が高圧下で塑性加工される金型の場合、部材や金型本体の表面部の強度不足を補う効果を有する他、長期使用後に上記混合物層が部分的に磨滅した際、耐焼付性が短時間に低下するのを防止する効果を有する。なお上記窒化層は、例えば金型の型彫面が比較的起伏の少ない形状か、または塑

性加工が容易な被加工材の場合には白層と称される $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>~<sub>3</sub>Nおよび窒素拡散層と呼ばれる $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nからなる白層と窒素拡散層とを形成させるのがよい。

【0018】また、型彫面の起伏が大きく、鋭角状の突起や谷部を施した金型、または起伏が小さくても被加工材が難加工性の場合には、上記の硬質の白層が存在するとクラックの発生起点となり易いため、白層のない窒素拡散層だけの窒化層とするのがよい。上述した本発明の第1発明ないし第3発明の構成要件を満足する混合物層中のSの濃度は、同じ理由から重量%で5~30とするのが良く、また混合物層の厚さは上記効果を発揮させるために0.1 $\mu$ mが必要であり、逆に20 $\mu$ mを越えると剥離しやすくなるため0.1~20 $\mu$ mの緻密な層とすることが望ましい。さらに望ましくは、上記窒化層の硬さを、部材や金型本体の強度を補うために900HV以上とするのが良い。本発明が対象とする温熱間用部材は、例えばアルミホイールの成形用ロール、レールやガイドなどの摺動部材、押出ピン、コアピン、中子ピンなど温熱間で使用されるピン類、さらに押出ダイスの他、ギア、バルブ成形用型、鍛造またはプレス成形用型の温熱間用金型など、特に250℃以上の温度に晒される部材として好適である。

【0019】上記構成要件を満足させる本発明の温熱間用部材、特に温熱間用金型を製造するには、例えば浸硫と酸化の供給源に硫化アンモニウム溶液を用いる方法がある。この方法では、部材表層部に硫化鉄と酸化鉄を主体とする窒素を含む緻密な混合物層中の硫黄と酸素の重量濃度比(S/O)を0.5より多く形成させるのに好都合である。

【0020】すなわち、予めガス発生容器内に硫化水素濃度が低く水分の多い無色硫化アンモニウム溶液(JIS K8943)と、硫化水素濃度が高く水分の少ない黄色硫化アンモニウム溶液(JIS K8942)とを加えて混合溶液とし、発生する液面上ガスを搬送用ガスである窒素ガスまたはアルゴンガスと混合した状態で硫化水素ガス濃度を100~600ppm、アンモニアガス濃度を0.1~1.0%に調整して、被処理部材を配置して460~600℃に加熱された反応炉に導入するとともに、例えばポンペ等の別容器から供給する窒素ガスとアンモニアガスにより、反応炉内のアンモニア濃度を10~70%に調整して所定時間の浸硫窒化処理を行えばよい。

【0021】ここで無色硫化アンモニウム溶液の液面上ガス(ヘッドガス)中のH<sub>2</sub>Sの濃度は25℃において30ppm、黄色硫化アンモニウム溶液の液面上ガス中のH<sub>2</sub>S濃度は1250ppmであるので、上記部材表層部に形成する構成要件を満足させるためには、無色硫化アンモニウム溶液と黄色硫化アンモニウム溶液の割合を6:1ないし1:1の範囲とし、液面上ガス中のH<sub>2</sub>S濃度を100ppmないし600ppmの範囲とす

る。

【0022】上記浸硫窒化処理のうち、少なくとも部材本体側に形成させる窒化層に、白層と窒素拡散とを含有させるには、反応炉の加熱温度を高めにして窒素の拡散効率を高めるとともに、窒化の供給源となる前記反応炉内のアンモニア濃度を高めるのが望ましい。そのために反応炉の加熱温度を500～600℃、反応炉内のアンモニア濃度を20～70%にするのがよい。また、少なくとも部材本体側に形成させる窒化層が窒素拡散層のみ含有させるには、反応炉の加熱温度を低めにして窒素の拡散を抑制するとともに、窒化の供給源となる前記反応炉内のアンモニア濃度を低めとするのが望ましい。そのためには、反応炉の加熱温度を460～550℃、反応炉内のアンモニア濃度を10～40%にするのがよい。

【0023】なお、硫化アンモニウム溶液以外に、浸硫と酸化の供給源として、亜硫酸アンモニウム-水合物、亜硫酸アンモニウム溶液などを用いることもできる。温間ないし熱間で使用される部材または金型の表層部は、形態上は多孔質でなく緻密であること、構成上は摩擦係数が小さく、かつ断熱効果が高く、特に温熱間用金型の場合には耐焼付性の向上に寄与する硫化鉄を多めに存在させることが重要である。一方、本発明の温熱間用金型

に用いられる金型母材は、JIS規格に規定されるSKD61、SKT4に代表される高温強度と靱性を有する熱間工具鋼が好適であり、これらよりも高温強度の高いSKD7、SKD8、高速度鋼あるいはこれらの改良鋼に対しても必要に応じて適用することができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例に基づいて詳細に説明する。

(実施例1)表1に示す組成の鋼を準備し、焼入れ焼戻しにより鋼1および鋼2とも48HRCに調質した。その後、直径5mm、長さ20mmの形状を持つ丸棒試験片を作製し、その端面は砥石で仕上げた。これらの試験片に表2に示す種々の表面処理を施したものをを用いて熱間焼付試験を行なった。熱間焼付試験は、試験片の一端部をボール盤のチャックに取付け1540rpmで回転させ、600℃に加熱したSNCM439製のブロックに試験片の他端を押し付け、30秒間摩擦撓動させるもので、押し付け荷重は0.31～1.70kNとし、焼付が発生した押し付け荷重を断面積で除した値を焼付限界面圧(MPa)として耐焼付性を評価した。

【0025】

【表1】

試料	化学組成 (Wt%)									AC <sub>1</sub> 上 変態点(℃)
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Co	Fe	
鋼1	0.35	0.3	0.8	0.8	3.3	2.5	0.6	0.8	残部	822
鋼2	0.39	1.0	0.4	—	5.2	1.4	0.8	—	残部	863

【0026】

【表2】

処理No.	処理名	硫化アンモニウム 液	処理条件		
			温度 (℃)	時間 (Hr)	アンモニア濃度 (%)
処理1	無処理	—	—	—	—
処理2	イオン窒化		525	16	25
処理3	塩浴浸硫窒化A		塩浴中570℃×10Hr 50～80%KOCN+10～50%NaOH+0.5～5%K <sub>2</sub> S		
処理4	塩浴浸硫窒化B		塩浴中565℃×7Hr 60～90%KOCN+10～40%KCl+0.5%Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
処理5	ガス浸硫窒化	無色	510	5	20
処理6		無色+黄色 (無色:黄色 =4:1, 150ppm)	510	5	25
処理7			510	5	35
処理8			510	5	70
処理9			550	5	20
処理10			570	5	35

【0027】表3に、各種表面処理後の表面構造と試験結果を示す。本発明部材の焼付限界面圧は69.9～86.6MPaの範囲にあり、イオン窒化と比較して2.2～2.7倍、塩浴浸硫窒化Aおよび無色硫化アンモニウム溶液を用いたガス浸硫窒化と比較して1.2～1.

4倍、塩浴浸硫窒化Bと比較して1.8～2.3倍である。このように本発明部材は、比較部材と比較して焼付限界面圧が大幅に改善されていることがわかる。なお、焼付限界面圧に至った後の試験片端部を切り出してミクロ組織観察したところ、これらはいずれも再焼入れ組織

を呈しており、鋼の A C<sub>1</sub> 変態点を越える温度に昇温していることが認められ、大きな摩擦発熱があったことが認められた。これにより、本発明部材は摩擦発熱を著し

く抑制できることがわかる。

【0028】

【表3】

	試料 No	鋼	処理	表層部層の構造	S/O	焼付限界面 圧 (MPa)	表面層 の形態
比較 部材	1	鋼 1	処理 1	金型基地そのもの	—	15.8	—
	2	鋼 2				15.8	
	3	鋼 1	処理 2	白層+窒素拡散層	—	31.5	—
	4	鋼 2				31.5	
	5	鋼 1	処理 3	酸化層(少量 S)+白層+窒素拡散層	0.27	59.9	多孔質
	6	鋼 2			0.29	59.9	
	7	鋼 1	処理 4	酸化層(少量 S)+白層+窒素拡散層	0.04	38.0	多孔質
	8	鋼 2			0.03	38.0	
	9	鋼 1	処理 5	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +窒素拡散層	0.36	59.9	多孔質
	10	鋼 2			0.37	59.9	
本 発 明 部 材	11	鋼 1	処理 6	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +窒素拡散層	1.26	78.8	緻密
	12	鋼 2			1.24	82.5	
	13	鋼 1	処理 7	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +白層+窒素拡散層	1.13	69.9	緻密
	14	鋼 2			1.15	69.9	
	15	鋼 1	処理 8	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +白層+窒素拡散層	2.40	82.5	緻密
	16	鋼 2			2.43	86.6	
	17	鋼 1	処理 9	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +窒素拡散層	1.61	70.9	緻密
	18	鋼 2			1.65	78.8	
	19	鋼 1	処理 10	硫化鉄と酸化鉄主体の含窒素混合層 +白層+窒素拡散層	1.20	70.9	緻密
	20	鋼 2			1.18	70.9	

【0029】なお、表3のうち試料 No. 6 と試料 No. 8 (いずれも比較部材に相当)、試料 No. 12 と試料 No. 20 (いずれも本発明部材に相当) と同じ処理を行なった試験片表面部の断面組織観察および EPM (微少部 X 線分析装置) による線分析を行ない、その結果を図1、図2、図3および図4にそれぞれ示す。図1は、本発明部材の対象外である塩浴浸硫窒化 A のもので、表面処理層の最上部の混合物層中の S の最大濃度が 2.2 wt %、混合物層中の硫黄と酸素の濃度比 (S/O) が 0.29 で、混合物層の厚さは 22  $\mu$ m であった。図2も本発明部材の対象外である塩浴浸硫窒化 B のもので、混合物中の S の最大濃度が 1.1 wt %、混合物層中の硫黄と酸素の濃度比 (S/O) が 0.03 で、混合物層の厚さは 5  $\mu$ m であった。

【0030】これに対して、本発明部材に相当する表面処理層の混合物層の S の最大濃度は、図3に示すように 2.1 wt % で硫黄と酸素の濃度比 (S/O) が 1.24 で、混合物層の厚さは 3  $\mu$ m、また図4では S の最大濃度が 2.0 wt %、硫黄と酸素の濃度比 (S/O) が 1.18 で、混合物層の厚さは 3.5  $\mu$ m であった。このように本発明部材の試料 No. 12 (図3) および試料 No. 20 (図4) は高濃度の S 濃度を有し、混合物層中の S/O も従来部材よりも大きいことがわかる。

【0031】次に前述の混合物層および部材本体側の窒

化層の構造を光学顕微鏡組織で説明する。本発明部材の試料 No. 12 および試料 No. 20 を図3および図4に示す。図3は前述の 3  $\mu$ m 厚さを有する混合物層の部材本体側に窒化層を有し、窒化層は窒素拡散層単独で形成され、その厚さは 0.08 mm であった。図4は前述の 3.5  $\mu$ m 厚さを有する混合物層より形成され、その厚さはそれぞれ白層が 5  $\mu$ m および窒素拡散層が 0.14 mm であった。なお、混合物層および窒化層の構成物質については実施例3の X 線解析で詳しく述べる。

【0032】(実施例2) 表3に示した試料 No. 5 から試料 No. 10 (比較部材に相当)、試料 No. 11 から試料 No. 12 および試料 No. 19 から試料 No. 20 (本発明部材に相当) と同じ処理を行なった試験片表面部の断面について表面より 25  $\mu$ m 毎に荷重 100 g を付加して硬さを測定し、それぞれの最高硬さを測定した結果を表4に示す。本発明部材の試料 No. 11 および試料 No. 12 の最高硬さは他の試料と比較して最も軟らかい硬さを示したが、最高硬さは 900 HV 以上であった。また、本発明部材の試料 No. 19 および試料 No. 20 の最高硬さはそれぞれ 1033 HV および 1042 HV であり、最高硬さは 900 HV 以上であった。

【0033】

【表4】



	試料No	処理	最高硬さ(Hv)
比較部材	5	処理 3	1114
	6		1121
	7	処理 4	988
	8		992
	9	処理 5	1012
	10		1020
本発明部材	11	処理 6	919
	12		935
	19	処理 10	1033
	20		1042

【0034】（実施例3）表3に示した試料No. 6および試料No. 8（比較部材に相当）、試料No. 12および試料No. 20（本発明部材に相当）と同じ処理を行なった試験片表面部について、最表面よりX線回折装置を用いてX線解析を行なった結果を図5に示す。X線回折条件は、Cotターゲットを用いて印加電圧40KV、印加電流200mAの条件で回折角（ $2\theta$ ）は $30^\circ$ より $120^\circ$ まで測定した。図5の試料No. 6および試料No. 8の定性分析結果は酸化鉄が $Fe_3O_4$ および窒化鉄は $Fe_3N$ および $Fe_4N$ であり、硫化鉄は検出されなかった。図5の試料No. 12の定性分析結果は、硫化鉄が $FeS$ 、酸化鉄が $Fe_3O_4$ および窒化鉄は $Fe_4N$ であった。図5の試料No. 20の定性分析結果は硫化鉄が $FeS$ 、酸化鉄が $Fe_3O_4$ および窒化鉄は $Fe_3N$ と $Fe_4N$ であった。

【0035】以上のことから実施例1で示した混合物層のEPMAの結果と総合的に考えると、試料No. 6および試料No. 8の混合物層は、少量のSをそれぞれ2.5wt%と1.1wt%含んではいるが、実質的には $Fe_3O_4$ と $Fe_3N$ より形成されることが確認された。また、混合物層の部材本体側の窒化層は、光学顕微鏡の結果と総合的に考えると $Fe_3N$ （白層）および $Fe_4N$ （窒素拡散層）であることが確認された。次に試料No. 12および試料No. 20の混合物層は、実質的には $FeS$ と $Fe_3O_4$ を主体として $Fe_3N$ を含むことが確認された。また、混合物層の部材本体側の窒化層は試料No. 12は $Fe_4N$ （窒素拡散層）単独より形成され、試料No. 20は $Fe_3N$ （白層）および $Fe_4N$ （窒素拡散層）より形成されることが確認された。

【0036】（実施例4）表3に示した試料No. 6および試料No. 8（比較部材に相当）、試料No. 12および試料No. 20（本発明部材に相当）と同じ処理を行なった試験片表面部について表面より連続加重式表面性測定機にて混合物層と窒化層界面での密着性を評価するため、引っ掻き抵抗力を測定した結果を表5に示す。連続加重式表面性測定機の測定条件は、 $30\mu$ のダイヤモンド引掻針を用い、移動速度  $0.2\text{mm/sec}$ 、垂直荷重のフルスケールが500gを用いた。

【0037】

【表5】

	試料No	処理	引っ掻き抵抗力 (gf)
比較部材	6	処理 3	96.9
	8	処理 4	82.2
本発明部材	12	処理 6	149.4
	20	処理 10	121.4

【0038】本発明部材の試料No. 12および試料No. 20の引っ掻き抵抗力は、比較部材と比べて引っ掻き抵抗力が大きいことが確認された。このことより、本発明の混合物層の密着性は比較部材と比べて密着性が良好であると言える。さらに表層部の形態より試料No. 6および試料No. 8の混合物層は多孔質形態であるのに対し、本発明部材の試料No. 12および試料No. 20の混合物層は緻密な形態であり、例えば高温鍛造作業で金型に負荷される熱応力に対して、多孔質で密着性が乏しい比較部材は、多孔質に起因するヒートクラックの起点または伝播の通路となり易いのに対して本発明部材は密着性の改善と緻密な形態を有しているため、温熱間用金型として使用した場合に寿命向上が予想できる。

【0039】（実施例5）表3の試料No. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18および20の表層部の構造を有するリングプレッシャー成形に使用する熱間鍛造金型を用意した。金型の寸法は直径148mm、高さ66mmである。鋼2の鋼を金型近似寸法に荒加工し、焼入れ、焼戻しにより48HRCに調質し、上記の寸法に仕上げ加工後、所定の表層部の構造が得られるようにそれぞれ表面処理を行なった。鍛造は1600tonの鍛造プレスを用い、 $1200^\circ\text{C}$ に高周波加熱したSCM420Hワークをアップセット加工後14秒おきに鍛造した。表6に金型の寿命を示す。

【0040】

【表6】

	試料No	金型寿命(個)	寿命原因
比較金型	2	2,000	摩耗
	4	5,200	
	6	4,300	
	8	5,500	
	10	5,100	
本発明金型	12	12,100	
	18	10,500	
	20	8,100	

【0041】金型はいずれも摩耗による損傷で寿命となった。本発明金型は従来の金型である比較金型に比べて、いずれも金型寿命が比較金型に比べて約2倍向上し、耐摩耗性に優れた金型であることがわかる。

【0042】

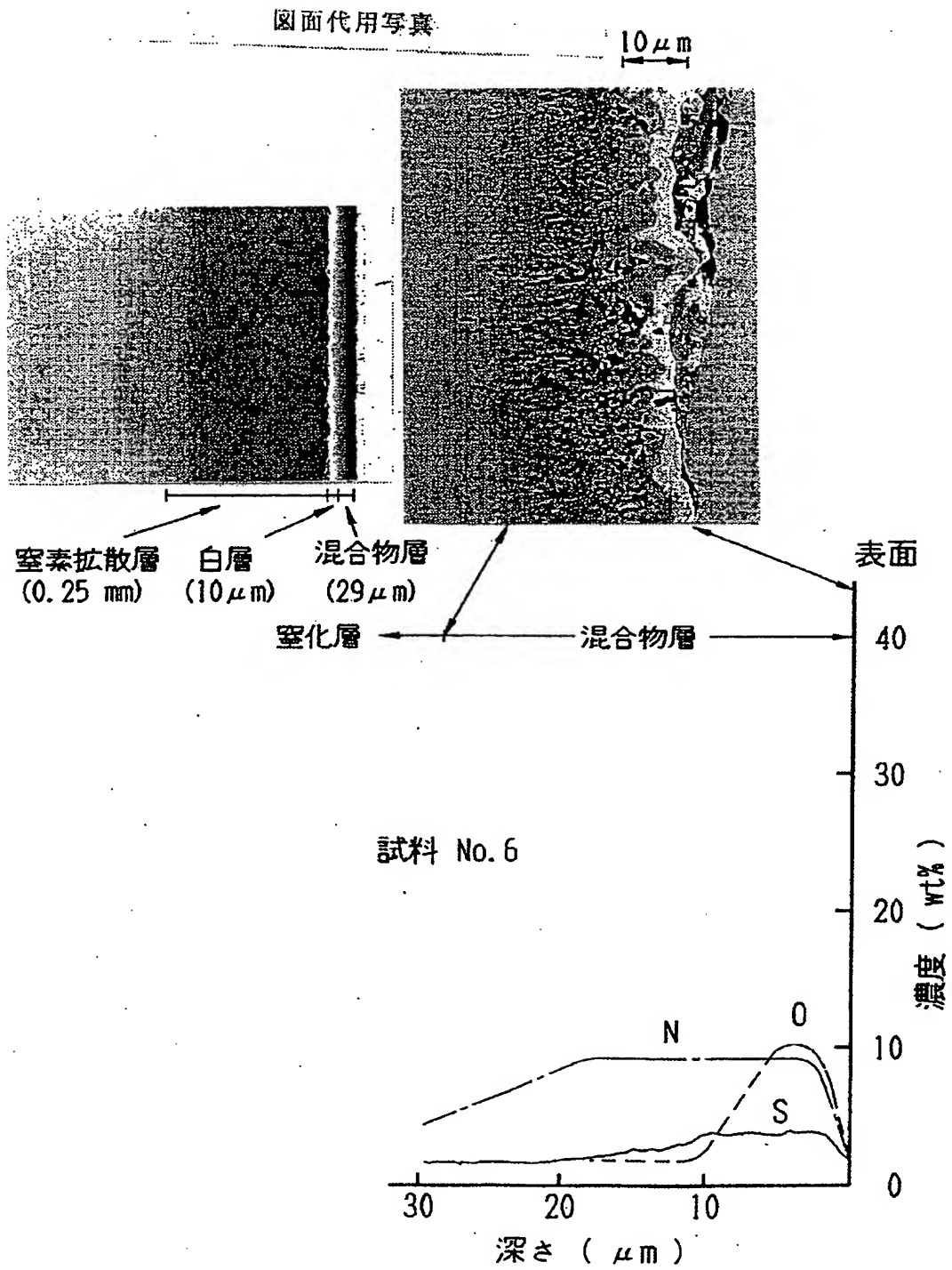
【発明の効果】以上に述べたように、本発明の表層部の



【図2】比較部材の試料N o. 8の混合物層の構造を示

【図5】比較部材の試料N○. 6および試料N○. 8と本発明部材の試料N○. 12および試料N○. 20のX線回折図である。

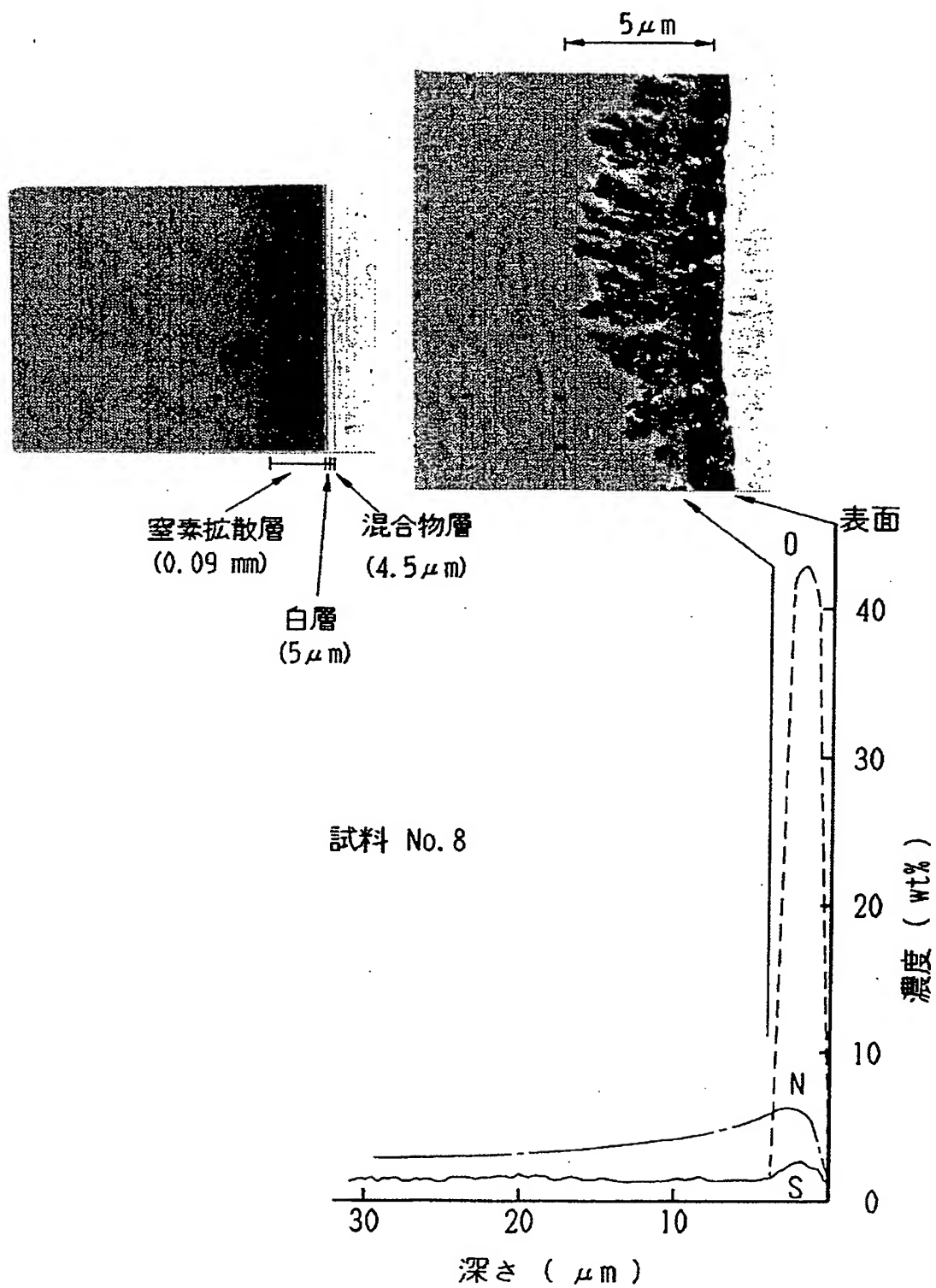
【図1】



BEST AVAILABLE COPY

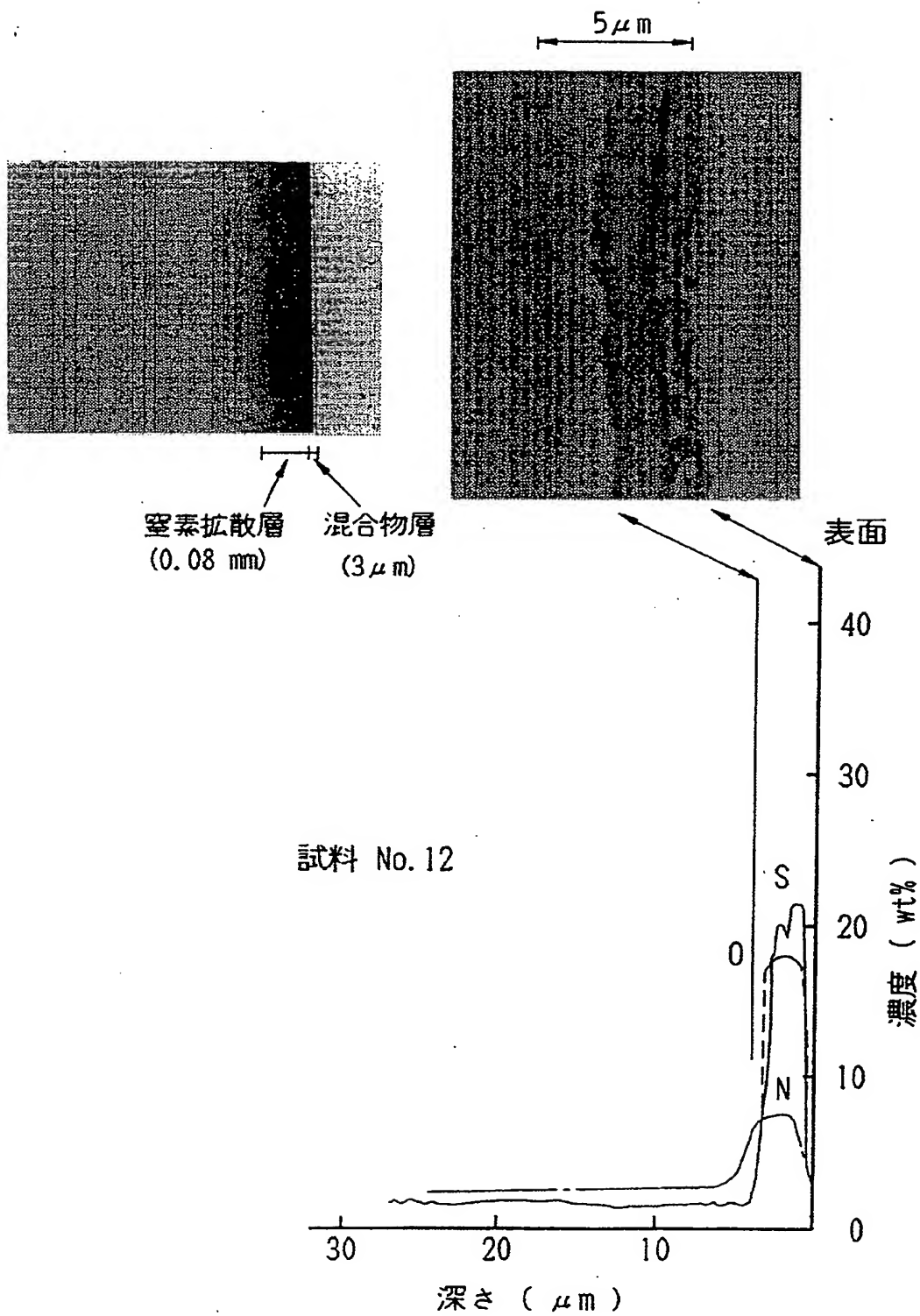
【図 2】

図面代用写真

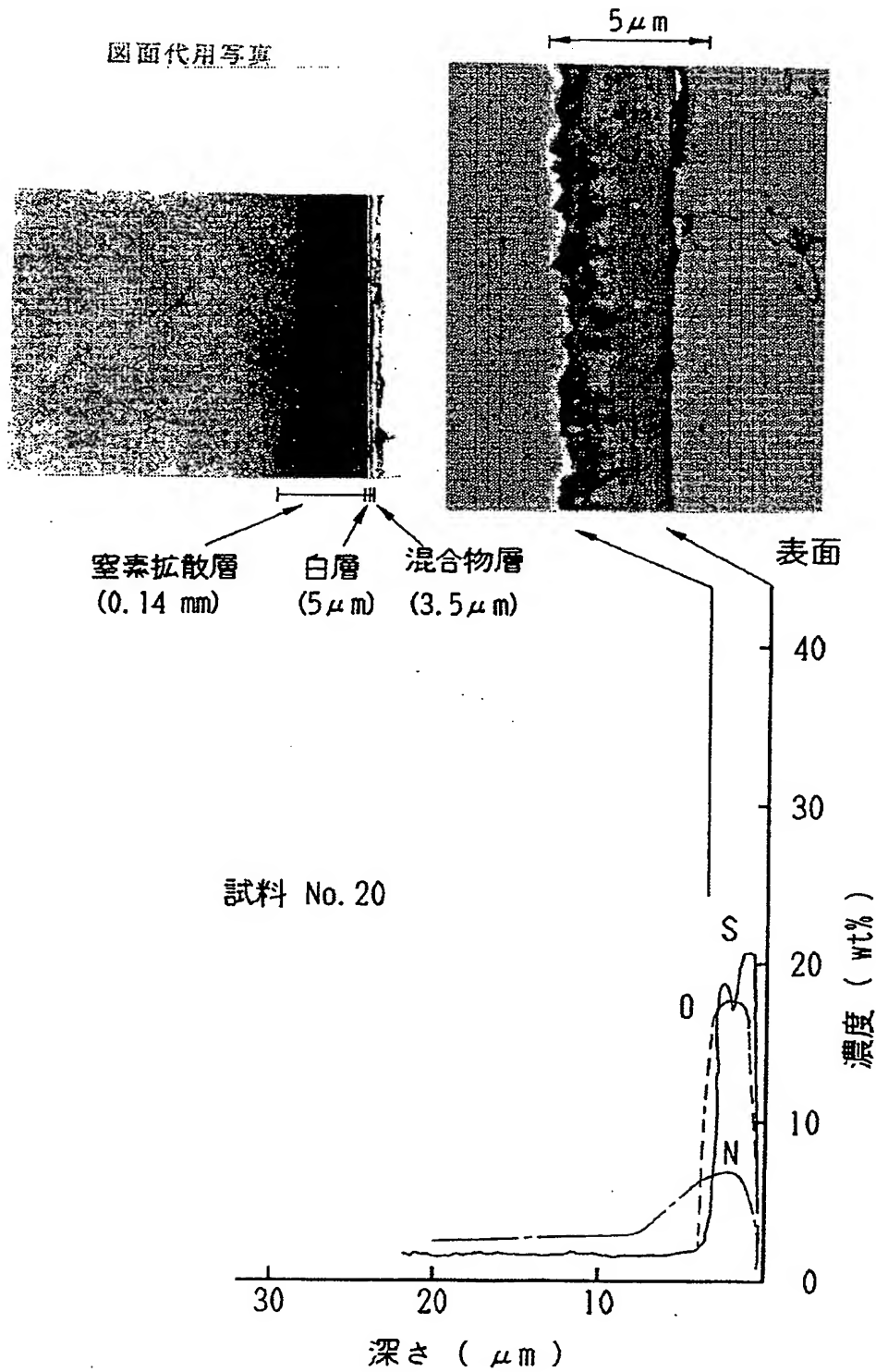


【図3】

図面代用写真



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成9年2月7日

【補正内容】

【手続補正1】

【0025】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

試料	化学組成 (wt%)									A <sub>C1</sub> 上 変態点 (℃)
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Co	Fe	
鋼1	0.39	1.0	0.4	—	5.2	1.4	0.8	—	残部	863
鋼2	0.35	0.3	0.8	0.8	3.3	2.5	0.6	0.8	残部	822

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月24日

【補正内容】

【手続補正1】

【0025】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

試料	化学組成 (wt%)									A <sub>C1</sub> 上 変態点 (℃)
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Co	Fe	
鋼1	0.39	1.0	0.4	—	5.2	1.4	0.8	—	残部	863
鋼2	0.35	0.3	0.8	0.8	3.3	2.5	0.6	0.8	残部	822

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**